

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040090656 A  
(43)Date of publication of application: 26.10.2004

(21)Application number: 1020030024624  
(22)Date of filing: 18.04.2003

(71)Applicant: INDUSTRY-ACADEMIC  
COOPERATION FOUNDATION  
GYEONGSANG NATIONAL  
UNIVERSITY  
(72)Inventor: CHO, MYEONG JE  
HWANG, GYU HONG  
LEE, JONG GUK

(51)Int. Cl. C04B 35 /10

(54) PRODUCTION OF ALUMINA-ZIRCONIA COMPOSITES BY DISPERSING ZRO2 OVER AL2O3 THROUGH POLYMERIC PRECURSOR PROCESS

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a production method of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites with improved mechanical strength and toughness by dispersing ZrO<sub>2</sub> over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> through polymeric precursor process, compared to a conventional mechanical mixing. CONSTITUTION: The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite powder(20-30nm size) is produced by the following steps of: dispersing ZrO<sub>2</sub> in the form of Zr-Y-polyester into alumina by heating a mixed solution of zirconium oxynitride(ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and citric acid(or saccharose) in a molar ratio of 1:2 - 1:5, and 2-8mol%(based on ZrO<sub>2</sub>) of Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> for stabilization of ZrO<sub>2</sub> to be 80-100deg.C and adding the mixed solution to ethylene glycol(or triethanol amine), wherein the molar ratio of citric acid and ethylene glycol is 1:2 - 1:5; heating the dispersed solution at 150-250deg.C for polyesterification and gelation; solidifying obtained gels at 350deg.C; crushing gel and ball milling for 20-24hrs; passing powder through a 100mesh sieve to get carbide-contained alumina zirconia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) powder; and calcining alumina-zirconia powder to remove carbides.

copyright KIPO 2005

Legal Status

Date of request for an examination (20030418)  
Notification date of refusal decision (00000000)  
Final disposal of an application (registration)  
Date of final disposal of an application (20051101)  
Patent registration number (1005421380000)  
Date of registration (20060103)  
Number of opposition against the grant of a patent ( )  
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)  
Number of trial against decision to refuse ( )  
Date of requesting trial against decision to refuse ( )

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl. C04B 35/10	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0090656 2004년 10월 26일
(21) 출원번호	10-2003-0024624	
(22) 출원일자	2003년 04월 18일	
(71) 출원인	대한민국 (경상대학교 총장) 대한민국 660-300 경남 진주시 가좌동 900번지	
(72) 발명자	황규홍 대한민국 660-290 경상남도 진주시 마암동 156리 한주아파트 5동 1105호 이종국 대한민국 501-825 광주광역시 동구 서석동 456 조명재 대한민국 660-260 경상남도 진주시 망경동 이화맨션 가동 303호	
(74) 대리인	김정용	
(77) 심사청구	있음	
(54) 출원명	알루미나-지르코니아 복합체의 제조방법	

**요약**

본 발명은 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 세라믹스에 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 입자를 균질하게 분산시켜 그 기계적 강도와 인성을 향상시키고자 하는 방법으로, 분산되는 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )의 입자 크기를 작고 균질하게 분산시키기 위하여 상용 알루미나의 입자 표면에서의 옥시질화지르코니아( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ) 분포와 입자성장을 균일화함으로써 최종 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체가 99% 이상의 밀도를 가질 뿐 아니라 기계적 강도와 인성도 향상되는 효과가 있다.

**색인어**

알루미나, 지르코니아, 구연산, 에틸렌글리콜, 폴리에스테르화반응

**명세서****발명의 상세한 설명****발명의 목적**

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 알루미나-지르코니아 복합체의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 고분자에 분산된 Zr 이온을 세라믹 복합체에 분산시켜 보다 미세하게 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )를 분산시킴으로써 기계적 강도와 인성이 향상되고, 높은 신뢰성을 가질 수 있는 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 세라믹스에 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 입자를 분산시켜 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체의 기계적 강도와 인성을 향상시키려는 많은 시도가 있었다. 그러나, 종래 두 분말의 기계적 혼합에 의한 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체의 제조에서는 첨가되는 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 초기 입자 크기가 크고, 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )의 높은 소결 온도 때문에 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )의 입자 크기의 제어와 균질 분산이 어렵다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

공침법이나 가수 분해에 의해 분산된 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )의 경우 10 내지 50nm 크기를 가지지만, 하소 및 소결 과정에서 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 입자간의 응집에 의한 입성장 발생하므로 초미립의 균질 분산이 힘들게 된다.

따라서, 본 발명은 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아 복합체의 제조 시 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )를 고분자 전구체법(polymeric precursor method)에 의해 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

)에 분산시키는 방법을 채택함으로써 하소 시 고온에서도 수지 잔류물에 의한 입자간 응집을 피할 수 있어 초미립의 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )를 균질하게 분산시킬 수 있고, 최종 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체의 하소 및 소결 과정에서 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )의 입자 성장을 억제할 수 있으며, 그로 인해 기계적 강도와 인성을 향상시킬 수 있는 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체의 제조 방법을 제공하고자 하는데 그 목적이 있는 것이다.

## 발명의 구성 및 작용

본 발명의 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체는 알루미늄( $\text{Al}_2$

$\text{O}_3$ ) 상용 분말에, 옥시질화지르코늄 [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]과 질화이트륨 [ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ]

이하 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

본 발명은 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 상용분말에 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 구연산(Citric acid)과 옥시질화지르코늄 [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] 그리고 질화이트륨 [ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ]의 입성장을 최소화하여 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )에 균질하게 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )를 분산시키기 위함이다. 이를 최종 소결하여 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체를 제조하게 되며, 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체에서 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )

를 균질 분산시키는 방법임을 주 특징으로 한다.

본 발명의 방법에서, 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 상용분말은 평균 입경이 0.1 내지 0.5 $\mu\text{m}$  정도 범위의 이소결성의 상용 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 분말이나, 저온 소결용 고순도 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 분말을 사용하며, 옥시질화지르코늄 [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}$

본 발명의 방법에서, 먼저 옥시질화지르코니아 [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ]와 구연산을 몰비로 1 : 2 ~ 1 : 5 범위로 첨가한다. 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )의 안정화 본 발명에서, 상기 구연산 대신에 자당(Sucrose)을 사용할 수 있으며, 에틸렌글리콜 대신에 트리에탄올아민(Triethanolamine)을 사용할 수도 있다.

한편, 분산 조작 후 상기 수용액을 150 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하면서 고분자화 반응(polyesterification)과 화(gellation)를 동시에 유도하고, 이렇게 얻어진 열경화성수지를 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 고화시켜 조분쇄한 다음 20 ~ 24시간 볼밀링 후 100 메쉬 체를 통과시키게 되면 탄화물 분말이 혼합된 알루미늄/지르코니아( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ )

( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 분말을 얻을 수 있다.

이 분말을 600 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 의 저온에서 1 ~ 3시간 하소하여 탄화물을 완전히 제거시켜 20 ~ 30nm 정도의 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )가 균질하게 분산된 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체 분말을 얻을 수 있으며 이를 1400 ~ 1600 $^{\circ}\text{C}$  에서 소결 처리하게 되면 미립의 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )가 균일하게 분산된 약 99% 이상의 이론 밀도를 갖는 치밀한 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체가 얻어지게 된다.

본 발명에 따른 방법은 상기에서 언급한 바와 같이, 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체를 제조하는데 있어서, 상용의 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 분말을 옥시질화지르코늄 [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]가 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 분말에 균일하게 분포하게 되어 하소 및 소결 과정에서 고분자 분산물과 알루미늄의 입성장 억제 효과에 의해 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 입자 성장을 더욱 억제할 수 있는 장점이 있다.

이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하기로 한다.

## 실시예 1

고분자 반응을 제조시 옥시질화 지르코니아 [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ]에 대해 2 내지 8몰%의 질화이트륨 [ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ] 분말을 얻었다. 이 분말을 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 하소하여 탄화물을 완전히 제거시킨 결과 20 ~ 30nm 정도의 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )가 균질하게 분산된 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체 분말을 얻을 수 있었다.

## 실시예 2

실시예 1에서, 고분자 반응을 제조시 구연산과 에틸렌글리콜의 폴리에스테르반응 대신 트리에탄올아민과 자당을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시한 결과 20 ~ 30nm 정도의 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )가 균질하게 분산된 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체 분말을 얻을 수 있었다.

## 발명의 효과

본 발명은 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 세라믹스에 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 입자를 균질하게 분산시켜 그 기계적 강도와 인성을 향상시키려고 한 것으로, 분산되는 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )의 입자의 크기도 작고 균질하게 분산될 수 있도록 하되 경제성을 위해 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )은 상용의 분말을 사용하고 이를 에틸렌글리콜, 구연산과 옥시질화지르코늄 [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] 그리고 질화이트륨 [ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ] 분말 입자에 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 입자가 균일하게 흡착되도록 하고, 하소 및 소결 과정에서 고분자 분산물과 알루미늄에 의한 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )의 입자 성장을 억제함으로써 최종적으로 얻어지는 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체가 99% 이상의 이론 밀도를 가질 뿐 아니라 기계적 강도와 인성도 향상되는 효과가 있다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1.

알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체의 제조방법에 있어서, 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 상용 분말에, 옥시질화지르코늄 [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2$

O], 질화이트륨 [ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ]가 균일하게 분산된 약 99% 이상의 이론 밀도를 갖는 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체의 제조방법.

## 청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 고분자 전구체화 반응에서, 옥시질화지르코니아 [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ]와 구연산 또는 자당은 몰비로 1 : 2 ~ 1 : 5 범위로 혼합하고, 질화이트륨 [ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ]에 대해 2 내지 8몰%로 첨가한 후 이 수용액을 80 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 에틸렌글리콜 또는 트리에탄올아민 용액에 적하시키고 이를 150 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하여서 되는 것을 특징으로 하는 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체의 제조방법.

**청구항 3.**

제 2항에 있어서, 상기 구연산 또는 자당과 에틸렌글리콜 또는 트리에탄올아민의 몰비는 1 : 2 ~ 1 : 5로 하여서 실시하는 것을 특징으로 하는 알루미나 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 복합체의 제조방법.